

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-069104

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

C08F 2/10
C08F 2/38
C08F 2/50
C08F 12/08
C08F 20/06
C08F 20/34
C08F 20/44
C08F 20/54

(21)Application number : 2000-257111

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.2000

(72)Inventor : ITO KENJI
FUJIWARA MASAHIRO
MIHO TORU

(54) LOW MOLECULAR WEIGHT WATER-SOLUBLE POLYMER, AND METHOD AND DISPERSANT FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low molecular weight water-soluble polymer, a method and a dispersant for producing the same with high polymerization ratio in a short time.

SOLUTION: This low molecular weight water-soluble polymer is obtained by photopolymerization of a vinyl-based monomer in an aqueous solution in the presence of hydrogen sulfite ions (≥ 0.1 wt.% based on total amount of the vinyl monomer) and a photoinitiator giving weight average molecular weight Mw of 1,000 to 100,000, and the ratio of weight average molecular weight to number average molecular weight Mw/Mn based on this production method is small as 2.0 to 4.0, and its molecular weight distribution is sharp. The water-soluble polymer can be produced with such a high polymerization ratio in a short time that the polymerization ratio reaches 99.8% after 30 min. from starting of the polymerization. This dispersant works suitably to pigment and the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-69104

(P 2 0 0 2 - 6 9 1 0 4 A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002. 3. 8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C08F 2/10		C08F 2/10	4J011
2/38		2/38	4J100
2/50		2/50	
12/08		12/08	
20/06		20/06	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-257111 (P 2000 - 257111)	(71) 出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋 1 丁目 14 番 1 号
(22) 出願日	平成12年 8 月 28 日 (2000. 8. 28)	(72) 発明者	伊藤 賢司 名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成 株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	藤原 正裕 名古屋市港区昭和町17番地の23 東亜合成 株式会社名古屋工場内
		(74) 代理人	100094190 弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低分子量水溶性重合体及びその製造方法並びに分散剤

(57) 【要約】

【課題】 低分子量水溶性重合体及び高い重合率で且つ短時間で製造するその製造方法並びに分散剤を提供する。

【解決手段】 本低分子量水溶性重合体は、ビニル系単量体をその水溶液中で亜硫酸水素イオン（ビニル系単量体全量に対し 0. 1 重量%以上）及び光開始剤の存在下で光重合させることによって得られ、その重量平均分子量 M_w が 1, 0 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 である。また、本製造方法によれば、重量平均分子量と数平均分子量の比 M_w / M_n は 2. 0 ~ 4. 0 と小さく、分子量分布がシャープである。また、重合開始から 3 0 分後における重合率が 9 9. 8 % と、短時間で高い重合率の水溶性重合体を製造することができる。また、本分散剤は、顔料等に対し、好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビニル系単量体を、その水溶液中で亜硫酸水素イオン及び光開始剤の存在下で光重合させて得られる低分子量水溶性重合体であって、上記低分子量水溶性重合体の重量平均分子量 M_w が 1,000~100,000であることを特徴とする低分子量水溶性重合体。

【請求項 2】 請求項 1 記載の低分子量水溶性重合体からなることを特徴とする分散剤。

【請求項 3】 ビニル系単量体を、その水溶液中で亜硫酸水素イオン及び光開始剤の存在下で光重合させて低分子量水溶性重合体を製造する方法であって、上記低分子量水溶性重合体の重量平均分子量 M_w が 1,000~100,000であることを特徴とする低分子量水溶性重合体の製造方法。

【請求項 4】 上記低分子量水溶性重合体の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n が 2.0~4.0である請求項 3 記載の低分子量水溶性重合体の製造方法。

【請求項 5】 上記亜硫酸水素イオンの量が上記ビニル系単量体全量に対して 0.1 重量%以上である請求項 3 又は 4 に記載の低分子量水溶性重合体の製造方法。

【請求項 6】 上記ビニル系単量体がアクリル酸（塩）のみであるか、又は 10 モル%以上のアクリル酸（塩）及びこれと共重合可能な他のビニル系単量体からなるアクリル酸（塩）系単量体混合物である請求項 3 乃至 5 のいずれかに記載の低分子量水溶性重合体の製造方法。

【請求項 7】 上記ビニル系単量体の、重合開始から 30 分後における重合率が 99.8%以上である請求項 3 乃至 6 のいずれかに記載の低分子量水溶性重合体の製造方法。

【請求項 8】 上記ビニル系単量体、上記亜硫酸水素イオン及び上記光開始剤が連続的に供給され、上記製造される低分子量水溶性重合体が連続的に取り出される請求項 3 乃至 7 のいずれかに記載の低分子量水溶性重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低分子量水溶性重合体及びその製造方法並びに分散剤に関し、更に詳しくは、重量平均分子量 M_w が小さい水溶性重合体、及び高い重合率で、且つ短時間で製造可能な製造方法、並びにこの低分子量水溶性重合体を用いる分散剤に関する。本発明の低分子量水溶性重合体は、各種顔料等の分散剤、スケール抑制剤、洗浄用ビルダー、増粘剤、バインダー等として用いられる。

【0002】

【従来の技術】 従来より、光開始剤の存在下、単量体水溶液に紫外線等で光照射することを利用した水溶性重合体の製造方法は知られており、例えば、特開昭 46-2

094 号公報や特開昭 54-3197 号公報等により開示されている。これらの方法は、高濃度の単量体水溶液を薄層状に好ましくは可動式ベルトの表面に供給し、上方より紫外線等で光照射することによって、高分子凝集剤等の用途に有効な極めて分子量の高い水溶性重合体を得るというものである。しかし、これらの方法では、高分子量の水溶性重合体は得られるものの、低分子量の水溶性重合体は得られない。一方、低分子量水溶性重合体を得る方法としては、特開平 1-167305 号公報により開示されるように、0.1~30 モル%の亜硫酸水素イオンを用い、光開始剤を用いず、紫外線を 3~4 時間照射する方法がある。しかし、重合に長時間要するのに加え、重合率が 90~96%に留まってしまう問題がある。また、特開昭 53-133287 号公報により開示されるような製造方法では、次亜リン酸塩の連鎖移動剤と光増感剤を併用して、主としてアクリルアミド系

（共）重合体を得るものであるが、特にアクリル酸単位を含むアクリルアミド系共重合体は、十分な低分子量といえず、また分子量分布が明確ではない。更に、特開昭 48-58079 号公報によって開示されるアクリルアミド系重合体の製造方法は、メタノールの連鎖移動剤と重合開始剤を用い、更に固定等の担体上に層状等に形成された溶液に照射するものであり、具体的な分子量及び分子量分布は明確ではない。更に、従来の熱重合方式、レドックス重合方式において、低分子量で且つ分子量分布がシャープな水溶性重合体を得るためには、半回分反応器を用いて常に反応槽内が極めて低い濃度の単量体濃度となるように、しかも 3~6 時間等の長い時間をかけて連続的に滴下して重合する必要があった。また、単量体等の連続滴下が完了した後に 80~90℃に保って 1 時間ほど熟成させる必要があり、製造に極めて長時間を要した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、重量平均分子量 M_w が小さい水溶性重合体、更には分子量分布がシャープな水溶性重合体、及び高い重合率で且つ短時間でこのような物性をもつ水溶性重合体を製造する方法、並びにこの低分子量水溶性重合体を用いる分散剤を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本出願人は、亜硫酸水素塩、亜硫酸塩等を連鎖移動剤としてビニル系単量体を光重合させ水溶性重合体を製造する方法を出願している（特願平 11-218943 号）。しかし、この出願において使用する連鎖移動剤（例えば亜硫酸水素塩）は、単量体全量に対し 0.1~50 ppm と極めて少ない量であり、しかも、使用する単量体は主としてアクリルアミド単独か又はこれを主に含む単量体混合物を用いている。従って、この出願は、高分子量の重合体、特にポリ

アクリルアミド系重合体の製造を目的とし、この重合体は高分子凝集剤に好適なものである。本発明者らは、上記未公開先願に示す、凝集剤に適した高分子量の水溶性重合体に対して、分散剤等に適した、重量平均分子量 M_w が小さく、更には分子量分布がシャープな水溶性重合体（特にアクリル酸（塩）系重合体）、及び高い重合率で且つ短時間でこのような物性をもつ水溶性重合体を製造する方法について検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、請求項 1 記載の発明の低分子量水溶性重合体は、ビニル系単量体を、その水溶液中で亜硫酸水素イオン及び光開始剤の存在下で光重合させて得られる低分子量水溶性重合体であって、上記低分子量水溶性重合体の重量平均分子量 M_w が 1,000~100,000であることを特徴とする。また、請求項 3 記載の発明の低分子量水溶性重合体の製造方法は、ビニル系単量体を、その水溶液中で亜硫酸水素イオン及び光開始剤の存在下で光重合させて低分子量水溶性重合体を製造する方法であって、上記低分子量水溶性重合体の重量平均分子量 M_w が 1,000~100,000であることを特徴とする。

【0005】本発明の低分子量水溶性重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される「重量平均分子量 M_w 」が 1,000~100,000（好ましくは 2,000~50,000、より好ましくは 2,000~20,000、更に好ましくは 2,000~10,000、特に好ましくは 2,000~6,000）である。尚、GPC の測定方法は実施例に記載する。また、本発明の製造方法によって得られる低分子量水溶性重合体は、GPC によって「重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n 」（以下、「多分散度」ともいう。）を測定することができるが、請求項 4 に示すように、2.0~4.0（好ましくは 2.0~3.7、より好ましくは 2.0~3.2、更に好ましくは 2.0~2.8、特に好ましくは 2.0~2.6）とすることができる。更に、重量平均分子量 M_w と多分散度 M_w/M_n との組み合わせは、請求項 4 に示す場合以外に、以下のような組み合わせとすることができる。即ち、重量平均分子量 M_w が 2,000~50,000 の場合、多分散度 M_w/M_n は 2.0~4.0（好ましくは 2.0~3.7、より好ましくは 2.0~3.2、更に好ましくは 2.0~2.8、特に好ましくは 2.0~2.6）とすることができる。また、重量平均分子量 M_w が 2,000~20,000 の場合、多分散度 M_w/M_n は 2.0~3.7（好ましくは 2.0~3.2、より好ましくは 2.0~2.8、更に好ましくは 2.0~2.6）とすることができる。更に、重量平均分子量 M_w が 2,000~10,000 の場合、多分散度 M_w/M_n は 2.0~3.2（好ましくは 2.0~2.8、より好ましくは 2.0~2.6）とすることができる。また、重量平均分子量 M_w が 6,000 の場合、多分散

度 M_w/M_n は、2.0~2.8（好ましくは 2.0~2.6）とすることができる。

【0006】上記「ビニル系単量体」は、水溶性で且つ光開始剤及び／又は光増感剤の存在下に光照射すると重合し得るものであれば特に限定されず、例えば、（1）（メタ）アクリル酸〔「（メタ）アクリル」とは、アクリル又はメタクリルの両方を表す。以下も同じ。〕及びこれらのナトリウム塩等のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、（2）（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド、（3）ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、（4）これらの塩酸塩や硫酸塩等の 3 級塩、これらの塩化メチル等のハロゲン化アルキル付加物及び塩化ベンゾイル等のハロゲン化アリル付加物などの 4 級塩、（5）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアクリルアミドアルカンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩等が挙げられる。これらのうちで、アクリル酸及びアクリル酸塩が好ましく用いられる。また、得られる重合体の水溶性を損なわない範囲で、10モル%以上のアクリル酸（塩）及びこれと共重合可能な他のビニル系単量体、例えばアクリロニトリル、アクリルアミドの N 置換誘導体、スチレン等の単量体等からなるアクリル酸（塩）系単量体混合物も好ましく用いられる。

【0007】上記ビニル系単量体の水溶液におけるビニル系単量体の濃度は、光重合の円滑な進行、得られる水溶性重合体の取り扱い性等の点から、5~85重量%（より好ましくは 10~80重量%、更に好ましくは 15~75重量%）であることが好ましい。5重量%未満では高重合率が得られにくく、85重量%を越えると低分子量の水溶性重合体を得られにくくなり、いずれも好ましくない。

【0008】本発明の低分子量水溶性重合体を製造するために用いられる溶媒としては、水が好適であるが、ビニル系単量体の溶解度を増すために亜硫酸水素イオンの溶解性を阻害しない範囲で、（1）メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、（2）ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、（3）ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等を添加した水溶液も使用することができる。

【0009】本発明においては、上記のような水系溶媒中でビニル系単量体を重合させるために、亜硫酸水素イオンを存在させ、光を照射する。この「亜硫酸水素イオン」は、この水系溶媒中で亜硫酸水素イオンとして存在していればよく、この反応系に添加する化合物としては、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモニウム等が挙げられる。これらは、亜硫酸水素イオンを陰イオン成分とする金属塩又は

アンモニウム塩として反応溶媒中に直接導入してもよいし、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等のように、亜硫酸イオンを陰イオンとする金属塩やアンモニウム塩、又は亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウムのような亜二チオン酸塩を反応溶媒に加えて発生させてもよい。更には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物の水溶液やアンモニア水に亜硫酸ガスを導入することによって反応溶媒中に発生させてもよい。

【0010】上記のような方法で、重合反応系中に亜硫酸水素イオンを存在させることができるが、その量は請求項5に示すように、上記ビニル系単量体全量に対して0.1重量%以上とすることができ、好ましくは0.3重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上、更に好ましくは1重量%以上、特に好ましくは3重量%以上、更に好ましくは5重量%以上である。0.1重量%未満の場合、低分子量の水溶性重合体を効率的に得ることが困難となり好ましくない。尚、上限値は特に限定されないが、通常20重量%、好ましくは15重量%である。

【0011】上記光開始剤としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系光開始剤、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル系光開始剤、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ベンゾイル-1-ヒドロキシシクロヘキサン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン等のアセトフェノン系光開始剤、2,4,6-トリメチルルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系光開始剤、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)

プロパン]塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]硫酸塩、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等のアゾ系光開始剤等が挙げられる。これらのうち、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ベンゾイル-1-ヒドロキシシクロヘキサン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]が好ましく用いられる。

【0012】本発明において光重合する際の照射する光としては、紫外線及び/又は可視光線が用いられ、このうち紫外線が好ましく用いられる。光照射の強度は、ビニル系単量体の種類、光重合開始剤及び/又は光増感剤の種類や濃度、得ようとする水溶性重合体の分子量(粘度)、及び重合時間を考慮して決定されるが、一般に1~100,000W/m²(より好ましくは10~10,000W/m²)であることが好ましい。光照射の強度は、重合中一定であっても、又は重合途中で変化させてもよい。光源としては、ビニル系単量体を光重合させ得る紫外線及び/又は可視光線を放出し得るものであれば特に限定されず、例えば蛍光ケミカルランプ、蛍光青色ランプ、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ等を使用することができる。

【0013】また、光重合反応を行う雰囲気は空気でも、窒素、二酸化炭素等の不活性ガスでもよいが、これらのうち、窒素が好ましい。更に、重合反応時においては、反応液を5~95℃(より好ましくは15~80℃、更に好ましくは30~60℃)に保持することが好ましい。この冷却方法は特に限定されないが、通常、反応容器の外周を冷媒(例えば、冷水、冷メタノール等)等により冷却する。この冷却により、重量平均分子量を小さくすることができ、しかも分子量分布をよりシャープにすることができる。また、本反応においては、反応液を攪拌することが好ましい。この攪拌方法は特に限定されないが、通常、攪拌羽根を用いる。この攪拌により、効率よく重合反応を進行させるとともに、重量平均分子量を小さくすることができ、しかも分子量分布をよりシャープにすることができる。例えば、重量平均分子量を2,000~10,000、好ましくは2,000~6,000、多分散度を2.0~2.8、好ましくは2.0~2.6とすることができる。

【0014】本発明に係わる上記ビニル系単量体の重合

率は、請求項7に示すように、重合開始から30分後において、99.7%以上、好ましくは99.8%以上、より好ましくは99.9%以上とすることができる。

【0015】上記ビニル系単量体の水溶液の光重合反応は、バッチ式でも連続式でもいずれでもよい。光重合反応をバッチ式で行う場合には、照射時間（重合時間）は1~240分（より好ましくは5~120分、更に好ましくは15~60分）とすることができる。また、請求項8に示すように、上記ビニル系単量体、上記亜硫酸水素イオン及び上記光開始剤を連続的に供給し、製造される低分子量水溶性重合体を連続的に取り出すことで光重合反応を連続式で行うことができるが、照射部における反応液の滞留時間は1~480分（より好ましくは5~240分、更に好ましくは15~120分）とすることができる。

【0016】また、請求項2記載の発明の分散剤は、上記低分子量水溶性重合体からなることを特徴とする。低分子量であることから、無機顔料、有機顔料等に対して優れた分散性を示すものである。本発明の分散剤は、無機顔料、有機顔料等の被分散材に対して、通常、0.01~10重量%、好ましくは0.03~3重量%添加して用いる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。

実施例1

アクリル酸ナトリウムの36重量%水溶液482gを内径146mmの円筒型ガラス容器（反応器）に仕込み、水溶液の温度を3℃に保ちながら30分間窒素バブリングして単量体水溶液を得た。次いで、この単量体水溶液に、光開始剤としての2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.52g（単量体純分に対して、0.3重量%）を加えて、更に5分間窒素バブリングを行った。更に、連鎖移動剤としての36重量%亜硫酸水素ナトリウム水溶液34.7g（単量体純分に対して、7.2重量%）を添加した後、反応器を-5℃の冷媒にて冷却すると同時に、マグネティックスターラーを用いて攪拌しながら、反応器の上方から、400Wブラックライト（株式会社東芝製、商品名「H400BL」）を用いて、反応器内の中心部の照射強度が480W/m²となるように30分間照射を行った。照射と同時に重合が開始されて、単量体水溶液の温度が急激に上昇して約1分40秒後にピーク温度73.1℃に達し、その後、徐々に温度が下がり始めて10分後には40℃以下となったため、冷却を停止して照射を続けた。照射の開始から30分後、照射を停止して反応器内の反応液を取り出し、48重量%水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加えて、pHを8.0に調整して重合体水溶液を得た。

【0018】実施例2

（1）アクリル酸ナトリウム35モル%、アクリル酸65モル%の単量体混合物（濃度48.7重量%）を用いたこと、（2）亜硫酸水素ナトリウム水溶液を単量体純分に対して10重量%添加したこと、及び（3）反応を始めて1分10秒後に単量体水溶液のピーク温度が99.7℃となり、6分後に60℃以下になった以外は、実施例1と同様にして重合体水溶液を得た。

【0019】実施例3

（1）アクリル酸ナトリウム20モル%、アクリル酸80モル%の単量体混合物に、全重量321g、単量体濃度50.8重量%となるように蒸留水を加えて単量体水溶液を調製したこと、及び（2）照射後の反応液に48重量%水酸化ナトリウム水溶液135gを徐々に加えて中和を行ったこと以外は実施例2と同様にして、重合体水溶液を得た。

【0020】実施例4

（1）アクリル酸ナトリウム50モル%、アクリルアミド50モル%の単量体混合物に、全重量417g、単量体濃度30重量%となるように蒸留水を加えて単量体水溶液を調製したこと以外は実施例1と同様にして重合体水溶液を得た。

【0021】実施例5

冷却を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして重合体水溶液を得た。

【0022】実施例6

攪拌を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして重合体水溶液を得た。

【0023】実施例7

冷却装置、攪拌装置、照射装置を備え、内径165mm、反応容積1750mlである第1反応槽と、冷却装置、攪拌装置、照射装置を備え、内径165mm、反応容積1000mlである第2反応槽から構成される連続重合装置を用いて連続照射重合を行った。第1反応槽及び第2反応槽のジャケットには冷媒を通して、各反応槽の反応液の温度が共に40℃となるように冷却を行い、攪拌下、400Wブラックライト（株式会社東芝製、商品名「H400BL」）を用いて第1反応槽の上方から槽の底面の中心部の照射強度が320W/m²となるように、又、100Wブラックライト（株式会社東芝製、商品名「H100BL」）を用いて第2反応槽の上方から槽の底面の中心部の照射強度が70W/m²となるように照射を行った。次に、アクリル酸ナトリウムの36重量%水溶液9kgに光開始剤としての2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン9.72g（単量体純分に対して、0.3重量%）を加えて混合して光開始剤を含有した単量体水溶液を得た。次いで、この単量体水溶液を30.0g/分、36重量%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を2.16g/分の供給量（単量体純分に対して、亜硫酸水素ナトリウムの添加量は7.2重量%）となるように、別々の定量ポン

にて第1反応槽に連続供給して、反応液を第1反応槽から第2反応槽へと送りながら連続光照射重合を開始した。連続光照射重合の開始から4時間後の第2反応槽から流出した反応液500gをサンプリングし、pHを8.0に調整して重合体水溶液を得た。

【0024】実施例8

(1) 第1及び第2反応槽の温度をともに50℃としたこと、(2) アクリル酸ナトリウム35モル%、アクリル酸65モル%の単量体混合物(濃度48.7重量%)を用いたこと、(3) 光開始剤を単量体純分に対して0.3重量%添加したこと、(4) 亜硫酸水素ナトリウム水溶液を単量体純分に対して10重量%添加したこと、及び(5) 水酸化ナトリウム水溶液を第2反応槽に9.4g/分の割合で連続供給した以外は、実施例7と同じ装置を用いて同様に処理して重合体水溶液を得た。

【0025】実施例9

(1) 第1反応槽及び第2反応槽の温度をそれぞれ60℃、45℃としたこと、(2) ビニル系単量体をアクリル酸ナトリウム20モル%、アクリル酸80モル%の単量体混合物(濃度50.8重量%)を用いたこと、(3) 光開始剤を単量体純分に対して0.3重量%添加したこと、(4) 亜硫酸水素ナトリウム水溶液を単量体純分に対して10重量%添加したこと、及び(5) 水酸化ナトリウム水溶液を第2反応槽に12.6g/分の割合で連続供給した以外は、実施例7と同じ装置を用いて

同様に処理して重合体水溶液を得た。

【0026】比較例1

光開始剤を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして冷却及び攪拌しながら光照射を行って、重合体水溶液を得た。

【0027】比較例2

連鎖移動剤を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして冷却及び攪拌しながら光照射を行って、重合体水溶液を得た。

【0028】比較例3

連鎖移動剤として、亜硫酸水素ナトリウムの代わりに36重量%2-メルカプトエタノール水溶液34.7g(単量体純分に対して、7.2重量%)を添加したこと以外は実施例1と同様にして冷却及び攪拌しながら光照射を行って、重合体水溶液を得た。

【0029】比較例4

連鎖移動剤として、亜硫酸水素ナトリウムの代わりに36重量%次亜リン酸ナトリウム水溶液34.7g(単量体純分に対して、7.2重量%)を添加したこと以外は実施例1と同様にして重合体水溶液を得た。

【0030】上記実施例及び比較例における製造方法について表1に示した。

【0031】

【表1】

表1

	重合方式	モノマー組成 (モル%)	光開始剤 (重量%)	連鎖移動剤 (重量%)	冷却	攪拌	光照射時間 (時間)
実施例1	バッチ	ANa=100	0.3	NaHSO ₃ =7.2	有	有	0.5
実施例2	バッチ	ANa/AA=35/65	0.3	NaHSO ₃ =10.0	有	有	0.5
実施例3	バッチ	ANa/AA=20/80	0.3	NaHSO ₃ =10.0	有	有	0.5
実施例4	バッチ	ANa/AM=50/50	0.3	NaHSO ₃ =7.2	有	有	0.5
実施例5	バッチ	ANa=100	0.3	NaHSO ₃ =7.2	無	有	0.5
実施例6	バッチ	ANa=100	0.3	NaHSO ₃ =7.2	有	無	0.5
実施例7	連続	ANa=100	0.3	NaHSO ₃ =7.2	有	有	4.0
実施例8	連続	ANa/AA=35/65	0.3	NaHSO ₃ =10.0	有	有	4.0
実施例9	連続	ANa/AA=20/80	0.3	NaHSO ₃ =10.0	有	有	4.0
比較例1	バッチ	ANa=100	無	NaHSO ₃ =7.2	有	有	—
比較例2	バッチ	ANa=100	0.3	無	有	有	0.5
比較例3	バッチ	ANa=100	0.3	2-メルカプトエタノール=7.2	有	有	0.5
比較例4	バッチ	ANa=100	0.3	次亜リン酸ナトリウム=7.2	有	有	0.5

ANa : アクリル酸ナトリウム

AA : アクリル酸

AM : アクリルアミド

NaHSO₃ : 亜硫酸水素ナトリウム

【0032】実施例1～9及び比較例1～4で得られた重合体について、以下の物性を測定した。その結果を表2に示した。

(1) 固形分

各重合体水溶液4gを145℃で加熱乾燥し、質量変化が1mg以下となった時点の質量残分を求めて百分率

(重量%)で示した。

【0033】(2) 重合率

各重合体水溶液を純水で希釈して、0.1重量%濃度(固形分換算)の希釈溶液を調製し、液クロ用前処理ディスクで濾過した後、高速液体クロマトグラフィーにて未反応単量体量を測定し、固形分量に対する未反応単量体の含有量(重量%)から重合率(重量%)を求めた。カラムは日立製HPLCパックドカラム#3056を用い、溶離液を0.1%リン酸緩衝液としてUV195nmで検出した。

【0034】(3) 重量平均分子量(M_w)、及び分子量分布の多分散度(M_w/M_n)

各重合体水溶液を溶離液で希釈して、0.4重量%濃度

(固形分換算)の希釈溶液を調製し、液クロ用前処理ディスクで濾過した後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて分子量分布を測定し、重量平均分子量(M_w)及び分子量分布の多分散度(M_w/M_n)を求めた。尚、校正曲線はポリアクリル酸ナトリウムの標準物質を用いて作成した。カラムは東ソー製TSK gel G4000PWXL, TSK gel G3000PWXL及びTSK gel G2500PWXLを直結して用い、溶離液を0.1Mリン酸緩衝液としてRI検出器を用いて、カラム温度40℃で測定した。

【0035】

【表2】

表2

	固形分 (重量%)	重合率 (重量%)	重量平均分子量 (M_w)	多分散度 (M_w/M_n)
実施例1	36	99.9	6,800	2.84
実施例2	44	99.9以上	8,300	2.98
実施例3	44	99.9以上	8,300	2.91
実施例4	31	99.9	6,100	2.87
実施例5	36	99.9	11,000	3.43
実施例6	36	99.7	8,700	3.61
実施例7	36	99.8	4,500	2.52
実施例8	44	99.9	3,700	2.34
実施例9	44	99.9以上	4,000	2.47
比較例1	36	10未満	未重合	未重合
比較例2	36	99.5	760,000	4.29
比較例3	36	98.4	65,000	8.35(二段分布)
比較例4	36	99.6	24,000	7.29(二段分布)

【0036】実施例の効果

比較例1では、光開始剤を添加しなかったため、重合反応が起こらず、反応液に変化がなかった。比較例2では、連鎖移動剤を添加しなかったため、重合反応が進行し続け、ピーク温度(73℃)に達する前に反応液が増粘し始めて、攪拌不能となった。得られた重合体は重量平均分子量 M_w が760,000と大きく、含水ゲル状であった。また、多分散度は4.29と広い分子量分布を示した。比較例3では、連鎖移動剤として2-メルカプトエタノールを用いているが、光照射を開始してから約20分間は全く重合反応が起こらず、その後、急激に重合が進行したが、ピーク温度に達する前に反応液が増粘し始めて、攪拌不能となった。得られた重合体は高粘性の水溶液であった。重合率が98.4%と低く、GPCクロマトグラムも二段分布の広い分子量分布を示した。比較例4では、連鎖移動剤として次亜リン酸ナトリウムを用いているが、重合率は比較例3に比べて良好であったが、GPCクロマトグラムも二段分布の広い分子量分布を示した。

【0037】一方、実施例1では、比較例1で添加しな

かった光開始剤の効果で、また、製造時において冷却して反応液の温度変化を抑制し、更に攪拌して反応液を均一にすることにより、高い重合率で、低分子量及び多分散度(2.84)の小さい重合体を得ることができた。実施例2及び3では、連鎖移動剤の添加量を増やし、また、実施例2乃至4では、ビニル系単量体の種類を変えても高い重合率で、低分子量及び多分散度の小さい重合体を得ることができた。実施例5では、重合反応中に攪拌はするものの冷却しなかったため、反応液の温度変化が激しく、多分散度が3.43と大きめになった。実施例6では、重合反応中に冷却するものの攪拌しなかったため、反応槽内の反応液の均一性が十分に保たれず、多分散度が3.61と大きめになった。実施例7乃至9は、連続製造によるものであり、いずれも高い重合率で、低分子量($M_w=3,700\sim4,500$)及び多分散度の小さい重合体を得ることができた。特に、多分散度においてはバッチ式製造による(2.84~2.98)よりも更に小さい(2.34~2.52)、即ち分子量分布のシャープな重合体を得ることができた。

【0038】以上より、光開始剤と連鎖移動剤(亜硫酸

水素イオン)を併用することにより低分子量 ($M_n = 3,700 \sim 11,000$ 、比較例では $24,000 \sim 760,000$) で多分散度の小さい ($2.34 \sim 3.61$ 、比較例では $4.29 \sim 8.35$) の水溶性重合体を得ることができた (実施例 1~9)。特に攪拌及び冷却を行った場合は、より低分子量 ($M_n = 3,700 \sim 8,300$) でより多分散度の小さい ($2.34 \sim 2.98$) の水溶性重合体を得ることができ (実施例 1~4 及び 7~9)、更に、連続重合の場合は、より一層低分子量 ($M_n = 3,700 \sim 4,500$) でより一層多分散度の小さい ($2.34 \sim 2.52$) の水溶性重合体をより一層安定に得ることができた (実施例 7~9)。一方、連鎖移動剤が 2-メルカプトエタノール及び次亜リン酸ナトリウムの場合では、分子量分布が二段分布になり、また多分散度も大きくなった (比較例 3 及び 4)。従って、通常用いられる連鎖移動剤である亜硫酸水素塩、2-メルカプトエタノール及び次亜リン酸ナトリウムの中で、以外にも亜硫酸水素塩のみが優れた結果を示した。照射時間についても、バッチ式製造では 30 分という非常に短い時間で高い重合率 (99.7%以上、実施例 1~6) を確保でき、特に冷却及び攪拌を行った場合は、99.9%以上を示した (実施例 1~4)。

【0039】尚、本発明においては、上記実施例に限定されるものではなく、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。

【0040】

【発明の効果】本発明の低分子量水溶性重合体によれば、

ば、ビニル系単量体を、その水溶液中で亜硫酸水素イオン及び光開始剤の存在下で光重合させることによって、重量平均分子量 M_w が $1,000 \sim 100,000$ である低分子量の水溶性重合体としたものとすることができる。特に、本発明において多分散度を $2.0 \sim 4.0$ とした低分子量水溶性重合体の場合は、低分子量であるとともに分子量分布をシャープにすることができる。また、本発明の製造方法によれば、ビニル系単量体を、その水溶液中で亜硫酸水素イオン及び光開始剤の存在下で光重合させることによって、重量平均分子量 M_w が $1,000 \sim 100,000$ である低分子量水溶性重合体を、容易に且つ高い重合率で得ることができる。特に、多分散度が $2.0 \sim 4.0$ である、分子量分布をシャープにした低分子量水溶性重合体を、容易に且つ高い重合率で得ることができる。更に、従来の熱重合法において、例えば重量平均分子量 M_w が $6,000 \sim 10,000$ 、多分散度 M_w/M_n が $2.6 \sim 3.0$ である低分子量水溶性重合体を製造するのに、約 10 時間要したのに対し、本製造方法によれば、30 分という非常に短い時間で製造することもできる。また、ビニル系単量体、亜硫酸水素イオン及び光開始剤を連続的に供給し、且つ冷却及び攪拌を行う場合は、分子量分布が更に一層シャープで且つより一層低分子量の水溶性重合体を安定して製造することができる。本発明の分散剤によれば、低分子量の水溶性重合体であり、更には分子量分布がシャープな水溶性重合体であるので、顔料等の分散性に優れる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード' (参考)
C 08 F 20/34		C 08 F 20/34	
20/44		20/44	
20/54		20/54	
(72) 発明者 美保 亨		F ターム (参考)	4J011 HA02 HB12 HB17 NA34 NB04
名古屋市港区昭和町17番地の23 東亜合成			QA02 QA03 QA06 QA38 QA40
株式会社生産技術研究所内			SA02 SA05 SA06 SA14 SA15
			SA16 SA18 SA19 SA20 SA22
			SA24 SA26 SA29 SA32 SA34
			SA61 SA79 SA83 SA84 UA01
			WA10
			4J100 AB02Q AK03P AK08P AL08P
			AM02Q AM15P AM17Q AM19Q
			AM21P AM21Q BA03P BA31P
			BA56P CA01 CA04 DA01
			DA04 EA01 FA04 FA19 JA15